

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 29 日現在

機関番号：24403

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560872

研究課題名(和文) 単一有機物での完全充填する銅ダマシんめっき添加剤の分子設計

研究課題名(英文) Molecular design of copper Damascene additive which fills via by only one organic additive

研究代表者

近藤 和夫 (Kondo, Kazuo)

大阪府立大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：50250478

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円、(間接経費) 1,110,000円

研究成果の概要(和文)：通常4種類以上用いている銅ダマシんめっきの添加剤を、ジアリルアミンの単一有機添加剤で充填することを新規に見出した。電気化学とQCM測定によりその充填機構を明らかにした。さらに側鎖を新しく設計することにより、充填する添加剤を新たに見出した。また、このジアリルアミンは通常の4種類の添加剤のレベルーとしても有効なことを見出した。

研究成果の概要(英文)：We have found that instead of the conventional four additive, only one organic additive is effective to fill the via. Electrochemical measurements and QCM explains the filling mechanism. By newly designing the side chain we have found the new additives. The diallylamine additive is also effective to use as the leveler for the conventional four additive.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス、化学工学

キーワード：めっき 銅ダマシん 有機添加剤 単一 ジアリルアミン

### 1. 研究開始当初の背景

銅穴埋めめっきは半導体やその周辺機器の配線部材に多用されている。その技術の発端は1997年に米国IBMが銅ダマシンプロセスを発表したことにある。銅ダマシンプロセスの銅めっきには通常4種類の添加剤を用いる。本研究では1種類のみでの単独の有機添加剤での穴埋めを実現した。研究開始当初、この単独の有機添加剤の穴埋めに関しては以下の報告例があった。

小野らは、電解銅めっきの基本浴にアセトニトリルを単独で添加剤として使用したが、その濃度は100g/Lと高く、揮発性があることからその人体への毒性が懸念される(1)。Dowらは、tetranitroblue tetrazolium chloride (TNBT)を40ppmと塩化物イオンを添加剤とした研究(2)や、nitrotetrazolium blue chloride monohydrate (NTBC)を40-60ppmと塩化物イオン20ppmの添加で良好な穴埋めを達成している(3)。

Wangらはsodium thioazonyldithiopropionate sulfonate (SH110)を単独で20ppmの添加で、孔径200 $\mu$ m、深さ1mmのスルーホールに成功している(4)。しかし、これらの添加物の使用は、添加剤濃度が高いこと、化学構造が複雑で添加剤の設計の自由度が低いという欠点があった。

(1) T.Ono, Y. Komoda and M.Itagaki, Hyoumenggijutsu, 58(12), 851(2007)..

(2) W-P. Dow, D-H. Liu, C-W. Lu, C-H. Chen, J-J. Yan, and S-M. Huang, J. Electrochem. Soc., 14 (1), D13 (2011).

(3) W-P. Dow, C-W. Lu, J-Y. Lin, and F-C. Hsu, Electrochem. & Solid-State Lett., 14 (6), D63 (2011)

(4) C. Wang, J. Zhang, P. Yang and M. An, Int. J. Electrochem. Sci., 7, 10644 (2012).

### 2. 研究の目的

通常4種類以上用いている銅ダマシンめっきの添加剤を、ジアルリルアミンの単一有機添加剤で完全充填することを新規に見出した。また、めっきの添加剤の選定は経験的でノーハウの世界であるが、本申請では、このジアルリルアミン添加剤の各部位の働きを完全に理解した上で、分子設計する。

従来法の経験の積み上げではなく、実験事実にもとづいた厳密な理論解析をもとに、対イオン、モノマー、側鎖を分子設計し、ナノ半導体、ビルドアッププリント基板、三次元実装用のTSVの各用途と対応したジアルリルアミン添加剤を分子設計・新規合成する。

### 3. 研究の方法

・ジアルリルアミン系ポリマーの対イオンの機能解析と分子設計と合成

フィルドビアの電解銅めっきにおいて、ジアルリルアミン系ポリマーのみを添加剤として使用し、平板電極とスルーマスク電極の平板

低部間の電位差を明確にした。

添加剤なしに比較して、塩化物イオンと臭化物イオンで、ビア外部のめっきの析出が抑制されたが、ビア底部のめっきは抑制されず、外部と低部での電位差がなくなって、結果的に低部へのめっき析出が促進された結果となった。

以上の結果から、対イオンとしてハロゲンイオンだけでなく、有機酸系の陰イオンやフッ素系の陰イオンを検討に加え、系統的な対イオンの効果を解析し分子設計する。ジアルリルアミン系共重合体を基本骨格として、次の2級アミン、3級アミン、4級アンモニウム塩を用い、構造式中のX-を、有機酸イオン(弱酸イオン、強酸イオン)超強酸イオンに設計変更し、対イオンの構造による比較検討する。

・ジアルリルアミン系ポリマーのコモノマーの機能解析と分子設計と合成

フィルドビアの電解銅めっきにおいて、ジアルリルアミン系ポリマーのみを添加剤として使用し、二酸化硫黄のコモノマーの有無によるビアの断面観察を行った。

二酸化硫黄の無いポリマーでは、ビア外部にめっき析出が多く見られ、底部へのめっき充填が進んでいない結果となったが、二酸化イオウのあるポリマーでは、ビア外部へのめっき析出は進まず、ビア底部のめっき充填が進行した。二酸化イオウのある種々のポリマーのフィルドビアについて検討する。

環状アミド系モノマーであるビニルピロリドンや、カチオン系モノマーであるビニルイミダゾールについても、フィルドビアめっきにおける促進作用について検討する。また側鎖についても検討する。

### 4. 研究成果

通常4種類以上用いている銅ダマシンめっきの添加剤を、ジアルリルアミンの単一有機添加剤で充填することを新規に見出した。本年は電気化学とQCM測定によりその充填機構を明らかにした。さらに側鎖を新しく設計することにより、充填する添加剤を新たに見出した。また、このジアルリルアミンは通常の4種類の添加剤のレベラーとしても有効なことを見出した。研究成果を以下に箇条書きにする。

1. 回転円板電極を用いた電気化学測定により、P(DAMA[ $\text{HCl}$ ] $\text{SO}_2$ )とP(DAMA[ $\text{HBr}$ ] $\text{SO}_2$ )とでは高速回転で電位を負側に大きくし、より大きな抑制効果を発揮することを見出した。その効果はP(DAMA[ $\text{HCl}$ ] $\text{SO}_2$ )と比べてP(DAMA[ $\text{HBr}$ ] $\text{SO}_2$ )の方が著しい。

2. QCMを用いた測定により、P(DAMA[ $\text{HCl}$ ] $\text{SO}_2$ )とP(DAMA[ $\text{HBr}$ ] $\text{SO}_2$ )とは電極表面に吸着することを確かめた。また、P(DAMA[ $\text{HBr}$ ] $\text{SO}_2$ )の方が吸着量が多い。

3. したがってこれらのP(DAMA[ $\text{HCl}$ ] $\text{SO}_2$ )とP(DAMA[ $\text{HBr}$ ] $\text{SO}_2$ )とは、液流れの早い外部電極に吸着することにより、外部を優先的に抑制する。その結果充填する。

4.側鎖にCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OHまたはCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHClを有するジアリルアミンを新たに設計することにより、充填することを新たに見出した。今後その詳細を検討する。

5.P(DAMA[HB<sub>r</sub>]/SO<sub>2</sub>)と塩素イオン、SPS、POE-Bナフトールを用いることにより、光沢を有する銅めっきが最大 30mA/cm<sup>2</sup> まで電流密度が上げられることを見出した。

6.(a) HCl, (b) HBr, (c) HI, (d) AcOH, (e) HOC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>H, (f) CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H, (g) H<sub>2</sub>NSO<sub>3</sub>H, (h) CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>HをN原子に配位したジアリルメチルアミンレベラーを用い検討した。

マイクロビア埋め込み断面の形状観察より対イオンがハロゲン(a) HCl, (b) HBr, (c) HIである場合、ビア外部の銅めっき膜厚は薄く、ビア内部は銅めっきの完全充填を達した。一方、対イオンがハロゲンでない場合、いずれもビア中央部に凹形状のくぼみがあり完全充填は達成できなかった。

CV測定結果より対イオン(a) HCl, (b) HBr, (c) HIは添加量を大きくするにつれて銅の析出反応が抑制される電位はより卑な方向にシフトした。さらに逆方向走査において順方向走査よりも析出電流値が大きくなり、ヒステリシスが確認できた。一方、対イオンがハロゲンでない場合ではヒステリシスは確認できなかった。

LSV測定結果より(a) HCl, (b) HBr, (c) HIではいずれも回転速度が速くなるほど、析出反応が抑制され、流速が大きくなるほど、平板へのめっき析出を抑制すると考えられた。この傾向は(a) HCl, (c) HIでより大きかった。

7.ジアリルメチルアミンのアリル基とスルホニル基の間にアリルスルホン酸ソーダおよびビニルイミダゾールを組み込んだ追加型構造の影響を検討した。マイクロビア埋め込み断面の形状観察より(a) SAS 8:1:8, (c) Vin-HCl 2:1:2ではビア内部を完全に充填した後、バンプが形成された。

8.側鎖ジアミン型の検討を行った。側鎖が長い添加剤(a) P(DAEPDA[2HCl]/SO<sub>2</sub>), (b)P(DAAGTA[HCl]/SO<sub>2</sub>)の外部膜厚は薄く良好な穴埋めを達成したのに対して、側鎖が短い添加剤(c)P(DAEDA[2HCl]/SO<sub>2</sub>), (d) P(DAEEEDA[2HCl]/SO<sub>2</sub>)の外部膜厚は著しく厚くなった。QCM測定より各添加剤の吸着量は(a)>(b)>(c)>(d)となり、断面形状が良好な添加剤(a), (b)は吸着量が大きくなった。定電流測定において、高回転数領域の抑制の強さは(a)>(b)>(c)>(d)となり、吸着量の順と一致した。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計5件)

"Effect of Counter ions in a Diallylamine-Type Copolymer Additive on

Via-Filling by Copper Electrodeposition"; M. Takeuchi, Y. Anami, Y. Yamada, M. Bunya, S. Okada, N. Okamoto, T. Saito, M. Yokoi, and K. Kondo; J. Electrochemistry (校正完了し掲載待ち), 査読有

"Effect of Basicity of Amino Group at Side Chain in Diallylamine-Type Copolymer Additive on Via-Filling by Copper Electrodeposition"; M. Takeuchi, Y. Yamada, M. Bunya, S. Okada, N. Okamoto, T. Saito, and K. Kondo; J. Electrochem. Soc., 160 (12), D3110-D3115 (2013)., 査読有

"Single Diallylamine-Type Copolymer Additive Which Perfectly Bottom-Up Fills Cu Electrodeposition"; M. Takeuchi, K. Kondo, H. Kuri, M. Bunya, N. Okamoto, and T. Saito; J. Electrochem. Soc., 159 (4), D230-D234 (2012)., 査読有

"High-Speed Through Silicon Via (TSV) Filling Using Diallylamine Additive"; T. Hayashi, K. Kondo, T. Saito, M. Takeuchi, and N. Okamoto, J. Electrochem. Soc., 158 (12), D715-D718 (2011)., 査読有

「ジアリルアミン添加剤を用いた銅穴埋めめっき」; 阿南善裕, 竹内 実, 岡本尚樹, 齋藤丈靖, 文屋 勝, 近藤和夫; 表面技術協会誌 Vol.62, No.12, (2011)., 査読有

[学会発表](計11件)

"Diallylamine levelers side chains effect on copper via filling"; Y. Yamada, K. Kondo, M. Takeuchi, T. Saito, N. Okamoto, M. Bunya and M. Yokoi; 224th ECS 2013 Meeting, October 27-28, 2013, San Francisco,

"Reduction of thermal expansion coefficient of electrodeposited copper for TSV"; S. Mukahara, K. Kondo, T. Hayashi, M. Takeuchi, T. Saito, N. Okamoto, M. Bunya and M. Yokoi; 224th ECS 2013 Meeting, October 27-28, 2013, San Francisco

「銅穴埋めめっきにおけるジアリルアミン系レベラーの影響」; 山田康貴, 竹内実, 岡本尚樹, 齋藤丈靖, 文屋勝, 横井昌幸, 近藤和夫; 化学工学会第45回秋季大会, 2013年9月16日~18日, (岡山大学)

「銅穴埋めめっきにおけるジアリルアミン系レベラーの側鎖の影響」; 山田康貴, 竹内実, 岡本尚樹, 齋藤丈靖, 文屋勝, 横井昌幸, 近藤和夫; MES 2013, 2013年9月12日~13日, (大阪大学)

「穴埋め電解銅めっき用の新規添加剤の開発」；竹内実，近藤和夫，山田康貴，岡本尚樹，齋藤丈靖，文屋勝，岡田笑子；2013 アカデミックプラザ，2013年6月5日～7日，東京ビッグサイト アカデミックプラザ 賞受賞

“ Via Filling Electrodeposition of 4  $\mu$  m Diameter via by Periodical reverse Current ”；T. Hayashi, K. Kondo, M. Takeuchi, T. Saito, N. Okamoto, M. Bunya, and M. Yokoi； ECS 2012 Fall Meeting, October 7-12, 2012, Honolulu, Hawaii

「PR 10 $\mu$ m電流制御による微細ビア充填とCu(I)生成評価」；林太郎，竹内実，岡本尚樹，齋藤丈靖，近藤和夫，横井昌幸，丸中正雄，土屋貴之，文屋勝；化学工学会第44回秋季大会，2012年9月19日～21日，(東北大学)

「ジアリルアミン系低分子添加剤を用いたCu配線形成とナノ構造の評価」；荒山卓也，横山貴大，玉橋邦裕，滑川孝，大貫仁，近藤和夫，竹内実；日本金属学会，秋季大会，2012年9月17日～19日，(愛媛大学)

「電解銅めっきにおけるPR 10 $\mu$ m電流制御による直径4 $\mu$ mビア完全充填」；林太郎，竹内実，岡本尚樹，齋藤丈靖，近藤和夫，横井昌幸，丸中正雄，土屋貴之，文屋勝；MES2012，2012年9月12日，(大阪府立大)

「穴埋め電解銅めっき用新規添加剤の開発」；竹内実，近藤和夫，久利英之，岡本尚樹，齋藤丈靖，文屋勝，2011 アカデミックプラザ，2011年6月1日～3日，東京ビッグサイト

“ Single Diallylamine Type Copolymer Additive Which Perfectly Bottom-up Fills Cu Electrodeposition ”；M. Takeuchi, K. Kondo, H. Kuri, M. Bunya, N. Okamoto, T. Saito,； ICEP2011 国際会議，2011年4月15日，(奈良)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

近藤 和夫 (KONDO, Kazuo)

大阪府立大学・工学(系)研究科・教授

研究者番号：50250478